

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-14223

(P2005-14223A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

| | | |
|---------------------------|----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| B 4 1 M 5/00 | B 4 1 M 5/00 B | 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J 2/01 | B 4 1 M 5/00 E | 2 H 0 8 6 |
| C 0 9 D 11/00 | C 0 9 D 11/00 | 4 J 0 3 9 |
| | B 4 1 J 3/04 I O I Y | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2003-177860 (P2003-177860) | (71) 出願人 | 000001270 |
| (22) 出願日 | 平成15年6月23日 (2003. 6. 23) | | コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 |
| | | (72) 発明者 | 大屋 秀信 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノ ロジーセンター株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 加賀 誠 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノ ロジーセンター株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 工藤 圭 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノ ロジーセンター株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 柏村 晋作 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノ ロジーセンター株式会社内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法及びプリント

(57) 【要約】

【課題】第1の課題はオゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制すること、特に、低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位でも十分なオゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制すること、第2の課題はビーディング発生等による画質劣化を抑制すること、第3の課題は光沢の高いプリントを得るインクジェット記録方法及びプリントを提供すること。

【解決手段】少なくとも色材とポリマー微粒子分散物を含有するインクを記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体がオゾン褪色防止剤を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも色材とポリマー微粒子分散物を含有するインクを記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体がオゾン褪色防止剤を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】

前記インク中のポリマー微粒子分散物の固形分量が5質量%以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】

記録媒体が空隙型記録媒体であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】

請求項1記載のインクジェット記録方法で作製することを特徴とするプリント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なインクジェット記録方法及びプリントに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット技術の進歩は目覚ましく、プリンター技術、インク技術、専用記録媒体技術の向上と相まって写真画質と呼ばれるようになってきている。画質の向上に伴い、インクジェット画像の保存性が従来の銀塩写真と比較されるようになり、特に染料インクにおいて、インクジェット画像の耐水性、耐にじみ性の弱さといった色材の移動を伴う劣化や、耐光性や耐酸化性ガスへの弱さといった色材特有の化学反応を伴う劣化が指摘されている。

【0003】

特に、近年大気中に微量に含まれるオゾンガスによるインクジェット記録画像の褪色が問題になっている。

【0004】

染料インクによる記録画像の画像保存性向上を目的に、画像表面に樹脂を被膜形成する試みがなされている。

【0005】

例えば、特開昭59-222381号、特開平4-21446号、同10-315448号、同11-5362号、同11-192775号には、記録媒体の最表層に熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設け、画像記録後、熱可塑性有機高分子粒子を熔融、皮膜化し、高分子の保護膜を形成することにより、耐水性、耐候性の改良及び画像の光沢付与を達成している。

【0006】

この方法は画像保存性向上にはある程度効果はあるが、専用の記録媒体が必要であること、加熱定着装置が必用であること、加熱定着時にインク溶媒の蒸発によるふくれが発生したり、膜はがれが発生する等、制御が難しく実用面での課題が大きい。また、最表層の熱可塑性有機高分子粒子からなる層がインク吸収性を阻害する欠点も有している。

【0007】

また、特開昭55-18412号、特開平11-199808号にはインクにラテックスあるいはポリマー微粒子を添加することで耐水性や耐光性を向上している。さらに、特開2001-187852号、同2002-240413号にはオゾンガス耐性向上を目的にインクへの樹脂添加が開示されている。その他、特開2002-80759号、同2002-194253号、同2002-264490号、同2002-285049号、同2003-55586号にインクにラテックスあるいはポリマー微粒子を添加する技術が開示されている。インクにラテックスあるいはポリマー微粒子を添加する技術は、オゾン

10

20

30

40

50

ガス褪色防止効果に一定の効果を示す。特に、インク量の多い高濃度部から中間濃度部では良好な効果がみられる。しかしながら、インク付与量の少ないところ、すなわち低濃度領域での効果が不十分であったり、色の混ざりの少ない純色に近い部分、具体的にはシアン色、マゼンタ色の部分で効果が不十分であったり、また、白地に隣接した部位ではオゾンガスに対する褪色防止効果が十分に得られていない。

【0008】

また、特許文献1、2には記録媒体にオゾン褪色防止効果のある添加剤を加える技術が開示されているが、長期にわたる効果は得られてない。

【0009】

【特許文献1】

10

特開2002-187345号公報

【0010】

【特許文献2】

特開2002-264478号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、第1の課題はオゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制すること、特に、低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位でも十分なオゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制すること、第2の課題はビーディング発生等による画質劣化を抑制すること、第3の課題は光沢の高いプリントを得るインクジェット記録方法及びプリントを提供することにある。

20

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0013】

1. 少なくとも色材とポリマー微粒子分散物を含有するインクを記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体がオゾン褪色防止剤を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0014】

2. 前記インク中のポリマー微粒子分散物の固形分量が5質量%以下であることを特徴とする前記1記載のインクジェット記録方法。

30

【0015】

3. 記録媒体が空隙型記録媒体であることを特徴とする前記1または2記載のインクジェット記録方法。

【0016】

4. 前記1記載のインクジェット記録方法で作製することを特徴とするプリント。

【0017】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の上記目的は、少なくとも色材とポリマー微粒子分散物を含有するインクを記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体がオゾン褪色防止剤を含有するインクジェット記録方法により達成された。

40

【0018】

また、本発明の効果をより発現するためには、上記インク中のポリマー微粒子分散物の固形分量が5質量%以下であること、上記記録媒体が空隙型記録媒体であることが好ましい。

【0019】

本発明者らの検討の結果、上記記載のごとく、従来技術では低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位では、十分な褪色防止効果が得られないことが分かった。ポリマー微粒子の添加量を増加すれば、多少は効果は上がるものの、上記公報に記載のようにヘッド詰まりが発生したり、さらに本発明者等の検討では、インクに添加

50

するポリマー微粒子分散物によるインク吸収速度の低下があることが判明している。このように単純にポリマー微粒子の添加量を増やすことはできず、従って低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位での褪色を押さえることは非常に困難であった。

【0020】

上記特開2002-187345号、同2002-264478号には記録媒体にオゾン褪色防止効果のある添加剤を加える技術が開示されているが、これらの技術は、オゾンと反応する身代わりタイプであるため、添加した化合物が失活するとその効力を無くすため、長期にわたる効果は得られない。オゾン褪色防止効果のある添加剤を多量に添加すればより効果は長持ちするが、通常インク吸収速度を大幅に低下させてしまい利用は困難である。本発明者等は、ポリマー微粒子分散物を含有するインクを、オゾン褪色防止剤を含有する記録媒体に印字したところ、驚くべきことに低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位の褪色が大幅に改良され、しかも永続することを発見し、本発明に至ったものである。

10

【0021】

〔インク〕

初めに本発明に用いられるインクについて説明する。本発明に用いられるインクは、色材、ポリマー微粒子及び溶媒を主成分とする。本発明のインクの好ましい形態は水を主溶媒とする水系インクである。

【0022】

(ポリマー微粒子)

ポリマー微粒子は、プリント上でオゾンガス褪色防止効果のあるバリヤ層を有効に形成するものを選択することが好ましい。このため、プリント上での成膜性の優れたポリマー微粒子を選択することが好ましい。

20

【0023】

このとき、ポリマー微粒子のガラス転移温度 T_g や最低造膜温度 MFT といった物性に着目して選択することは有効である。特に、室温で成膜性を有するポリマー微粒子を選択することは、プリント後の成膜促進工程を設ける必要もなく有効である。 T_g または MFT が 80°C 以下のものを選択することが好ましく、 50°C 以下のものがより好ましく、 30°C 以下のものがさらに好ましい。

30

【0024】

また、プリンターもしくは付帯装置として加熱もしくは加圧といった成膜促進工程を設ける場合は、高い T_g または MFT のものを選択することができ、この場合、 250°C 以下のものを選択することが好ましく、 150°C 以下のものがより好ましく、 100°C 以下のものがさらに好ましい。

【0025】

ポリマー微粒子の平均粒径は、オゾン褪色防止効果や発色性、プリント光沢、インク吸収性等を考慮して選択することができる。特に、発色性、プリント光沢に優れたプリントを得るには、平均粒径が 300nm 以下のものを選択することが好ましく、 200nm 以下のものがより好ましく、 120nm 以下のものがさらに好ましい。粒径の異なる複数のポリマー微粒子を用いた場合は、全体の平均が上記範囲になるよう調整することが好ましい。

40

【0026】

ポリマー微粒子の電荷については以下の観点で選択することができる。インク保存性や、インク物性を好ましい範囲に制御するにはカチオン性のものは好ましくない。高い発色性、光沢を得るには、ノニオン系のものを選択することが好ましい。ノニオン系のものとして最も好ましいのは、主にノニオン系界面活性剤を用いて分散されているものや、PVA等の保護コロイドを用いて作製されたポリマー微粒子であるが、分散性向上のため、少量のアニオン系活性剤を併用したり、酸性基を有するモノマーを併用することも好ましい。

【0027】

50

ポリマー微粒子は、水系で重合された分散物をそのまま、あるいは処理したものを用いてもよいし、溶媒系で重合されたポリマーを水系に分散したものをを用いてもよい。

【0028】

ポリマー微粒子としては、乳化重合系、乳化分散系のいずれでもよく、乳化重合系の中でも、ビニルポリマーでも合成ゴムでもよい。中でも、アクリル系、ウレタン系、スチレン系、酢酸ビニル系、塩化ビニリデン系、塩化ビニル系、スチレンーブタジエン系、スチレンーアクリロニトリル系、ポリブタジエン系、ポリエチレン系、ポリイソブチレン系、ポリエステル系等から選択することができる。特に、アクリル系、ウレタン系、塩化ビニリデン系、スチレンーブタジエン系、スチレンーアクリロニトリル系が好ましい。

【0029】

ポリマー微粒子の添加量は、オゾン褪色防止効果の他、インク吸収速度、発色性、光沢発現等を考慮して、好ましくは0.5～10%で添加することができる。より好ましくは1～5%で、さらに好ましくは1～3%である。

【0030】

特にインク吸収速度に考慮して選択することは高画質プリントを得る上で重要である。このとき、好ましい添加量はポリマー微粒子の平均粒径に依存する。ポリマー微粒子の平均粒径 x (nm) と、ポリマー微粒子分散物の固形分添加量 y (%) との関係が以下の式1に該当する範囲で用いるとインク吸収性が高く、高画質プリントが得られる。

【0031】

$$\text{式1} \quad (y/x)^{0.5} < 0.43$$

さらに以下の式2に該当する範囲で用いるとよりインク吸収性が高く、高画質プリントが得られる。

【0032】

$$\text{式2} \quad (y/x)^{0.5} < 0.33$$

さらに以下の式3に該当する範囲で用いるとよりインク吸収性が高く、高画質プリントが得られ、特に空隙型記録媒体に印字する時に効果が顕著である。

【0033】

$$\text{式3} \quad (y/x)^{0.5} < 0.23$$

さらに以下の式4に該当する範囲で用いるとよりインク吸収性が高く、高画質プリントが得られ、特に空隙型記録媒体に印字する時に効果が一層顕著である。

【0034】

$$\text{式4} \quad (y/x)^{0.5} < 0.13$$

ポリマー微粒子の添加は、全てのインクに用いてもよいし、特定のインクのみにも用いてもよい。また、同一色で色材濃度の異なる複数のインクセットを用いる場合、全てのインクにポリマー微粒子を添加してもよいし、一部のみに添加してもよい。このとき添加量は色、あるいは色材濃度毎に変えてもかまわない。オゾン褪色効果、発色性、光沢発現を考慮して選択できる。

【0035】

特に、同一色で色材濃度の異なる複数のインクセットを用いる場合、色材濃度の低いインクにより多くのポリマー微粒子を添加することは、低濃度域でのオゾン褪色防止効果や、画像中の光沢差を解消し、光沢の一様性を向上させる上で好ましい。

【0036】

添加するポリマー微粒子は、単独でも複数種を混合して用いてもかまわない。このとき、平均粒径の異なる2種以上のポリマー微粒子分散物を含有することは、耐擦性、アルバム保存時のくっつき防止に効果がある。このとき、粒径の大きい方の平均粒径は300nm以上が好ましく、より好ましくは500nm以上であり、1000nm以上のものも用いることができる。

【0037】

また、TgあるいはMFTの異なる2種以上のポリマー微粒子分散物を含有することは、耐擦性、アルバム保存時のくっつき防止に効果的である。このとき、TgあるいはMFT

10

20

30

40

50

の大きい方のポリマー微粒子のT_gあるいはMFTは50℃以上であることが好ましく、より好ましくは70℃以上である。

【0038】

また、2種以上のポリマー微粒子分散物を含有する場合で平均粒径の異なる2種以上のポリマー微粒子分散物を用いる場合、粒径の大きい方が粒径の小さい方に比べて高いT_g、あるいはMFTを有することが耐擦性、アルバム保存時のくっつき防止にいつそう効果的である。

【0039】

また、2種以上のポリマー微粒子分散物を含有する場合、少なくとも1種は平均粒径が300nm以上で、T_gあるいはMFTは50℃以上であるものを用いることが耐擦性、アルバム保存時のくっつき防止に一層効果的である。

10

【0040】

また、2種以上のポリマー微粒子分散物を含有する場合、電荷種、電荷量の異なる複数種を用いることは、光沢発現、耐擦性向上の両立の観点で好ましい。

【0041】

添加するポリマー微粒子は、ヘッドのノズル部で乾燥した後にインクにて再分散しうるものを選択するのが好ましい。

【0042】

添加するポリマー微粒子は、UV光吸収能を有するものが好ましく、また、酸化防止剤等の褪色防止能を有するものが好ましい。

20

【0043】

(色材)

次に色材について説明する。

【0044】

色材は、染料、顔料、着色微粒子等から選択することができる。水性染料を選択すると、本発明の効果が最も発揮できて好ましい。

【0045】

染料としては酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等が挙げられる。

【0046】

以下に代表的染料を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

〈直接染料〉

C. I. ダイレクトイエロー1、4、8、11、12、24、26、27、28、33、39、44、50、58、85、86、100、110、120、132、142、144、

C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、47、48、51、62、63、75、79、80、81、83、89、90、94、95、99、220、224、227、243、

C. I. ダイレクトブルー1、2、6、8、15、22、25、71、76、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、236、237、

40

C. I. ダイレクトブラック2、3、7、17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、105、108、112、117、154、

〈酸性染料〉

C. I. アシッドイエロー2、3、7、17、19、23、25、29、38、42、49、59、61、72、99、

C. I. アシッドオレンジ56、64、

C. I. アシッドレッド1、8、14、18、26、32、37、42、52、57、72、74、80、87、115、119、131、133、134、143、154、1

50

86、249、254、256、

C. I. アシッドバイオレット11、34、75、

C. I. アシッドブルー1、7、9、29、87、126、138、171、175、183、234、236、249、

C. I. アシッドグリーン9、12、19、27、41、

C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、48、52、58、60、94、107、109、110、119、131、155、

〈反応性染料〉

C. I. リアクティブイエロー1、2、3、13、14、15、17、37、42、76、95、168、175、

10

C. I. リアクティブレッド2、6、11、21、22、23、24、33、45、111、112、114、180、218、226、228、235、

C. I. リアクティブブルー7、14、15、18、19、21、25、38、49、72、77、176、203、220、230、235、

C. I. リアクティブオレンジ5、12、13、35、95、

C. I. リアクティブブラウン7、11、33、37、46、

C. I. リアクティブグリーン8、19、

C. I. リアクティブバイオレット2、4、6、8、21、22、25、

C. I. リアクティブブラック5、8、31、39

〈塩基性染料〉

20

C. I. ベーシックイエロー11、14、21、32

C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13

C. I. ベーシックバイオレット3、7、14

C. I. ベーシックブルー3、9、24、25

〈顔料〉

本発明で用いることのできる顔料としては、従来公知の有色有機あるいは有色無機顔料を用いることができる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノ顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0047】

具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

40

【0048】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー128

50

、C. I. ピグメントイエロー 138 等が挙げられる。

【0049】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0050】

また、ブラック用の顔料として、例えば、カーボンブラック等が挙げられる。

〈着色微粒子〉

着色微粒子は、色材をポリマーにより封入した微粒子である。封入される色材としては、
上記ポリマーによって封入され得る色材であれば特に制限なく用いることができ、例えば、
油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等を挙げることができるが、
良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが好ましい。

【0051】

上記分散染料として、特に好ましい具体例を以下に示すが、これのみに限定されるものではない。特に好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー 5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184 : 1、186、198、199、204、224 及び 237 ; C. I. ディスパーズオレンジ 13、29、31 : 1、33、49、54、55、66、73、118、119 及び 163 ; C. I. ディスパーズレッド 54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167 : 1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356 及び 362 ; C. I. ディスパーズバイオレッド 33 ; C. I. ディスパーズブルー 56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165 : 1、165 : 2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365 及び 368 ; 並びに C. I. ディスパーズグリーン 6 : 1 及び 9 等が挙げられる。

【0052】

一方、上記油性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3、7、27、29 及び 34 ; C. I. ソルベント・イエロー 14、16、19、29、56 及び 82 ; C. I. ソルベント・レッド 1、3、8、18、24、27、43、51、72、73、132 及び 218 ; C. I. ソルベント・バイオレット 3 ; C. I. ソルベント・ブルー 2、11 及び 70 ; C. I. ソルベント・グリーン 3 及び 7 ; 並びに C. I. ソルベント・オレンジ 2 等が挙げられる。

【0053】

また、上記直接、酸性染料、反応性染料、塩基性染料も使用可能である。

色材の添加量は発色性、耐光性、オゾン褪色性、インク吸収速度等を考慮して決めることができる。

【0054】

(溶媒)

次にインク溶媒について説明する。本発明に用いられるインクの好ましい形態は水を主溶媒とする水系インクである。このとき水と混合して用いる溶媒としては、例えば、アルコール類 (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキ

10

20

30

40

50

サントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、多価アルコール類が挙げられる。さらに、多価アルコールと多価アルコールエーテルを併用することが、特に好ましい。

【0055】

水溶性有機溶媒は、単独もしくは複数を併用してもよい。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5~60質量%であり、好ましくは10~35質量%である。

【0056】

インク組成物は、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

【0057】

インク粘度は、1.5~10mPa・sが好ましく、3.0~8mPa・sがより好ましい。インクの表面張力は、20~50mN/mが好ましく、25~45mN/mがより好ましい。

【0058】

〔記録媒体〕

次に本発明の用いられる記録媒体について説明する。

【0059】

記録媒体としては、普通紙、コート紙、キャストコート紙、光沢紙等一般に用いるものを用いることができる。

【0060】

中でも、レジコート紙のような耐水性支持体や、フィルム上にインク吸収層を塗設したものが、オゾン褪色防止に効果的であり、かつ高い光沢を得られるために好ましい。

【0061】

インク吸収層としては一般的に水溶性バインダーを主成分とする膨潤型と、フィラー、バインダーからなる空隙型があるが、高いインク吸収性を有し高速印字適正を有する空隙型を特に好ましく用いることができる。

【0062】

(空隙型記録媒体)

以下、空隙型記録媒体について説明する。

【0063】

本発明に係る記録媒体のインク吸収層は、親水性バインダーを主たる構成成分とするいわゆる膨潤型のインク吸収層であっても、また、少量のバインダーと微粒子を多く含有する空隙型のインク吸収層であってもよいが、本発明ではインク吸収性が良好な空隙型インク吸収層が好ましい。空隙型インク吸収層を持つ記録媒体を空隙型記録媒体という。

【0064】

空隙型インク吸収層は、少量のバインダーと微粒子から主として形成されるが、本発明で用いられる微粒子としては、より高い発色濃度を与え、かつより小粒径の微粒子が得られやすい点から無機微粒子が好ましい。

【0065】

無機微粒子としては、従来インクジェット記録媒体で公知の各種の固体微粒子を用いることができる。

【0066】

無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0067】

上記微粒子は、1次粒子のままでバインダー中に均一に分散された状態で用いられることも、また、2次凝集粒子を形成してバインダー中に分散された状態で添加されてもよいが、後者がより好ましい。

【0068】

上記無機微粒子の形状は本発明では特に制約を受けず、球状、棒状、針状、平板状、数珠状の物であってもよい。無機微粒子は、その平均粒径は3～200nmのものが好ましい。平均粒径が200nmを越える微粒子を使用した場合には記録媒体の光沢性が低下したり、あるいは表面での光散乱による最高濃度の低下が生じたりして鮮明な画像が得にくくなる。平均粒径の下限は特に限定されないが粒子の製造上の観点から概ね3nm以上、6nm以上が好ましい。特に好ましい無機微粒子は、その平均粒径が10～100nmである。

【0069】

上記において、微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、多数個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0070】

本発明に係る無機微粒子としては、無機微粒子と少量の有機物(低分子化合物でも、高分子化合物でもよい)とからなる複合粒子でも、実質的には無機微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径をもってその無機微粒子の粒径とする。

【0071】

10

20

30

40

50

上記無機微粒子と少量の有機物との複合粒子における有機物／無機微粒子の質量比は、概ね $1/100 \sim 1/4$ である。

【0072】

本発明に係る無機微粒子としては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、シリカ、中でも気相法で合成されたシリカまたはコロイダルシリカがより好ましい。また、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ及びアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等も用いることができる。

【0073】

空隙型のインク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録媒体 1 m^2 当たり、通常 $3 \sim 30\text{ g}$ 、好ましくは $5 \sim 25\text{ g}$ である。空隙型インク吸収層に用いられる無機微粒子とポリビニルアルコールの比率は、質量比で通常 $2:1 \sim 20:1$ であり、 $3:1 \sim 10:1$ であることが好ましい。

【0074】

(オゾン褪色防止剤)

本発明に用いられる記録媒体に含有されるオゾン褪色防止剤について説明する。オゾン褪色防止剤は記録媒体に添加することで褪色防止効果のあるものであれば制限はないが、褪色防止剤がオゾンと直接もしくは間接的に反応しオゾンをクエンチするものが好ましい。このような化合物としては、分子内に脂肪族系の炭素－炭素不飽和結合（好ましくは二重結合）を有する化合物、含硫黄化合物（中でもチオエーテル系化合物、チオフェノール、メルカプト基の置換したヘテロ環化合物）、フェノール系化合物、脂肪族環状アミン化合物等を好ましく用いることができる。これらの具体例としては、炭素－炭素不飽和結合を有する具体例としては特開 $2002-264478$ 号（段落 $0026 \sim 0029$ 記載の化合物例）、及びその他のタイプとしては特開 $2002-187345$ 号に記載（段落 $0022 \sim 0068$ 記載の化合物例）が挙げられる。中でも炭素－炭素不飽和結合を有する高分子化合物（数平均分子量が 10 万以下、好ましくは $500 \sim 1000$ ）のものが好ましい。特にブタジエンの重合体が好ましく用いられる。インク溶剤に対する親和性や樹脂の粘度等を調整するのに、末端を水酸基、グリシジル基、アミノ基、マレイン酸無水物等で変性したポリブタジエン、あるいはスチレン、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等との共重合したポリブタジエン等も好ましい。このようなポリブタジエンは、例えば N i s s o P B（日本曹達（株）製）、日石ポリブタジエン（新日本石油化学（株）製）、P o l y - b d（出光石油化学（株）製）、H y c a r（宇部興産（株）製）、P o l y o i l（日本ゼオン（株）製）、J S R R B（J S R（株）製）等の商品シリーズ名で上市されており容易に入手することができる。オゾン褪色防止剤は、水溶性、非水溶性の両方を用いることができ、非水溶性の場合、固体分散物を記録媒体塗布液に添加して用いてもよいし、高沸点溶剤等を用いて油滴分散してもよい。

【0075】

オゾン褪色防止剤の使用量は、インク吸収速度に過度の低下のない範囲で用いることが好ましく、通常 $0.1 \sim 3\text{ g/m}^2$ の範囲で用いることができ、 $0.3 \sim 2\text{ g/m}^2$ の範囲で用いることがより好ましい。添加は記録媒体の特定の層に添加しても、全体に均一に添加してもかまわない。

【0076】

記録媒体中には色材の定着剤として、カチオンポリマーや多価金属塩を用いることができる。このときカチオンポリマー添加量が多いとインク吸収速度が低下して好ましくない。特にインクにポリマー微粒子を添加した場合、ポリマー微粒子によるインク吸収阻害があるため、記録媒体としてのインク吸収性は特に高いことが好ましい。

【0077】

特にフィラー／（水溶性バインダー＋カチオンポリマー）の比率が、 $3 \sim 12$ の範囲で調整すると、ポリマー微粒子によるインク吸収阻害を最低限にすることができ、画質劣化を

10

20

30

40

50

引き起こすことなく高速印字ができる。また、このときカチオンポリマーを減量した分、多価金属塩を用いて色材の定着剤を確保するよう調整することができる。

【0078】

〔インクジェット記録方法〕

本発明のインクジェット記録方法で用いるプリンターは、市販されているプリンターのよう
に記録媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有
するものであれば特に制約はないが、少なくともロール状の記録媒体収納部、搬送部、イン
クジェットプリントヘッド、切断部、及び加圧部、必要に応じて加熱部、記録プリント
収納部から構成される一連のプリンターセットであると、インクジェット写真を商用利用
する場合に有用である。

10

【0079】

記録ヘッドは、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニユアス方式のいずれでもよいが、
インク吐出での安定性の観点からピエゾ方式が好ましい。

【0080】

本発明のインクジェット記録方法において、インク中に含まれているポリマー微粒子の成
膜を促進する目的で、記録前、記録時に記録媒体を加熱したり、記録後にプリントを加熱
、もしくは加圧の少なくとも1工程を施すことができる。

【0081】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるもので
はない。

20

【0082】

実施例

（インクセット1の調製）

下記のようにしてインクセット1を調製した。インクセット1は、イエロー、マゼンタ、
シアン及び黒の濃色インクと、マゼンタ及びシアンの淡色インクの6色のインクから構成
される。

【0083】

〈濃色インクの調製〉

| | | |
|-----------------------------|--------|----|
| ジエチレングリコール | 10質量% | 30 |
| グリセリン | 10質量% | |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | 10質量% | |
| 染料 | 3質量% | |
| サーフィノール465 (Air Products社製) | 0.5質量% | |
| 純水 | 残部 | |

染料は、イエローはダイレクトイエロー86、マゼンタはダイレクトレッド227、シアンはダイレクトブルー199、黒はフードブラック2を使用した。

【0084】

〈淡インクの調製〉

| | | |
|----------------------|--------|----|
| ジエチレングリコール | 10質量% | 40 |
| グリセリン | 10質量% | |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | 10質量% | |
| 染料 | 0.8質量% | |
| サーフィノール465 | 0.5質量% | |
| 純水 | 残部 | |

染料は、マゼンタはダイレクトレッド227、シアンはダイレクトブルー199を使用した。

【0085】

（インクセット2～11の調製）

上記インクセット1の6色のインクに、下記種類のポリマー微粒子分散物を表1記載の固

50

形分量で添加し、インクセット 2 ～ 11 を調製した。ポリマー微粒子分散物添加による増量分は純水で調整して総計 100 % になるようにした。

【0086】

ポリマー微粒子分散物

- 1：ウレタン系エマルジョン（平均粒径 0.08 μm 、 $T_g < 0^\circ\text{C}$ ）
- 2：ウレタン系エマルジョン（平均粒径 0.12 μm 、 $T_g = -20^\circ\text{C}$ ）
- 3：アクリル系エマルジョン（平均粒径 0.06 μm 、 $T_g < 0^\circ\text{C}$ ）
- 4：スチレン-アクリル系エマルジョン（平均粒径 0.10 μm 、 $T_g < 0^\circ\text{C}$ ）
- 5：アクリル系エマルジョン（平均粒径 0.4 μm 、 $T_g < 0^\circ\text{C}$ ）

（記録媒体の作製）

10

〈記録媒体 1〉

厚さ約 220 μm のレジコート原紙上に、以下の成分を以下の付き量になるように塗布して記録媒体 1 を作製した。なお、適量の活性剤とホウ酸を添加して用いた。作製した記録媒体 1 は、幅 12.7 cm のロール紙に加工した。

【0087】

気相法シリカ（A-300、一次平均粒径 7 nm、日本エアロジル工業（株）製）

22.0 g / m^2

ポリビニルアルコール（PVA235、クラレ社製）

3.9 g / m^2

P-1（カチオンポリマー）

2.3 g / m^2

フィラー（気相法シリカ）／（ポリビニルアルコール＋カチオンポリマー）の比率

3.55

20

〈記録媒体 2〉

上記記録媒体 1 に A（ポリブタジエン分散物、Nisso PB B-1000、日本曹達社製、褪色防止剤）を 1 g / m^2 添加し、記録媒体 2 を作製した。

【0088】

〈記録媒体 3〉

上記記録媒体 1 に A を 2 g / m^2 添加し、記録媒体 3 を作製した。

【0089】

〈記録媒体 4〉

上記記録媒体 1 に B（褪色防止剤）を 1 g / m^2 添加し、記録媒体 4 を作製した。

30

【0090】

〈記録媒体 5〉

上記記録媒体 1 に C（褪色防止剤）を 1 g / m^2 添加し、記録媒体 5 を作製した。

【0091】

〈記録媒体 6〉

上記記録媒体 1 に D（褪色防止剤）を 1 g / m^2 添加し、記録媒体 6 を作製した。

【0092】

〈記録媒体 7〉

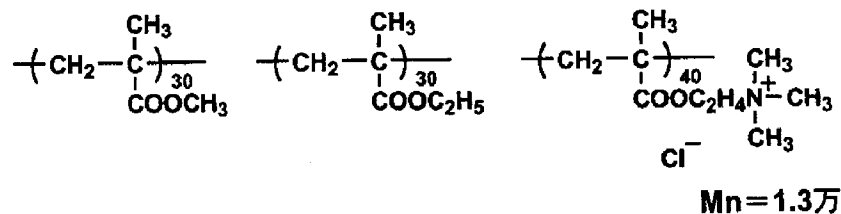
上記記録媒体 1 に E（褪色防止剤）を 1 g / m^2 添加し、記録媒体 7 を作製した。

【0093】

40

【化 1】

P-1

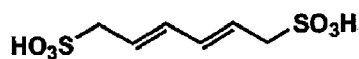


10

B



C

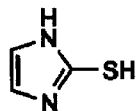


D



20

E



【0094】

30

(プリント)

上記インクセット1～11を6色ヘッド(ピエゾタイプ:512ノズル)を搭載したプリンタにセットし、上記作製した記録媒体(ロール紙)に、1440dpi×1440dpiの記録条件で搬送速度18m/時間でプリントした。ここでdpiとは2.54cm当たりのドット数を表す。

【0095】

(画像評価)

〈オゾン褪色1〉

ニュートラル画像(Y、M、C各濃度0.7)をオゾン試験機(スガ試験機械(株)社製オゾンウェザーメーターOMS-H)を用いて、オゾン濃度6ppmで10時間、20時間、30時間曝露した。曝露後、Y、M、C濃度を測定し、Y、M、Cの濃度残存率を求めた。M濃度の残存率が最も低いので、M濃度の残存率(%)を表1に記した。

40

【0096】

〈インク吸収速度〉

えび茶色の10段ウエッジをプリントし、ビーディングの発生する段数を求めた。10段が最も濃く、10段でもビーディングの発生がなかったものを「なし」と表示した。

【0097】

〈光沢〉

黒べた画像について、60度光沢と写像性C値の測定を行った。

【0098】

50

〈オゾン褪色2〉

表2に記載のインクセット及び記録媒体を用いて作製した試料（ウェッジ画像）をオゾン試験機にてオゾン濃度6ppmで20時間の曝露を行った。曝露前のマゼンタ画像濃度が0.2、0.4、0.6、0.8、1.0の部分（A～E）について曝露後の濃度残存率を求めた。

【0099】

評価結果を表1、2に示す。

【0100】

【表1】

| 試料 No. | インク | | | 記録媒体 | | オゾン暴露後の | | | インク 吸収 速度 | 光沢 (黒べた) | | 備考 | |
|-----------|-------------------|------------|--------|------|-------|---------|--------|------|-----------------|-------------|-----|----|------|
| | インク セット No. | ポリマー微粒子分散物 | | No. | 褪色防止剤 | | 残存率(%) | | | C値 | 60° | | |
| | | 種類 | 添加量(%) | | 種類 | 添加量(g) | 10時間 | 20時間 | | | | | 30時間 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 1 | 5 | 1 | — | — | 100 | 80 | 60 | 7 | 65 | 78 | 比較例 |
| 2 | 3 | 1 | 10 | 1 | — | — | 100 | 85 | 70 | 5 | 60 | 75 | 比較例 |
| 3 | 1 | — | — | 2 | A | 1 | 100 | 80 | 50 | なし | 65 | 50 | 比較例 |
| 4 | 1 | — | — | 3 | A | 3 | 100 | 95 | 70 | 7 | 64 | 50 | 比較例 |
| 5 | 4 | 1 | 4 | 2 | A | 1 | 100 | 99 | 98 | 9 | 72 | 78 | 本発明 |
| 6 | 5 | 1 | 2 | 2 | A | 1 | 100 | 99 | 98 | なし | 75 | 79 | 本発明 |
| 7 | 6 | 1 | 1 | 2 | A | 1 | 100 | 98 | 96 | なし | 80 | 80 | 本発明 |
| 8 | 7 | 1 | 6 | 2 | A | 1 | 100 | 99 | 98 | 8 | 68 | 78 | 本発明 |
| 9 | 8 | 2 | 1 | 2 | A | 1 | 100 | 98 | 96 | なし | 80 | 81 | 本発明 |
| 10 | 9 | 3 | 1 | 2 | A | 1 | 100 | 98 | 96 | なし | 79 | 78 | 本発明 |
| 11 | 10 | 4 | 1 | 2 | A | 1 | 100 | 98 | 96 | なし | 80 | 78 | 本発明 |
| 12 | 11 | 5 | 1 | 2 | A | 1 | 100 | 98 | 96 | なし | 79 | 79 | 本発明 |
| 13 | 5 | 1 | 2 | 4 | B | 1 | 100 | 98 | 94 | なし | 78 | 80 | 本発明 |
| 14 | 5 | 1 | 2 | 5 | C | 1 | 100 | 98 | 93 | なし | 78 | 80 | 本発明 |
| 15 | 5 | 1 | 2 | 6 | D | 1 | 100 | 98 | 95 | 9 | 79 | 78 | 本発明 |
| 16 | 5 | 1 | 2 | 7 | E | 1 | 100 | 98 | 92 | 10 | 77 | 78 | 本発明 |

10

20

30

40

【0101】

表1より、本発明に係る試料は、高い画像残存率を長期に亘って維持していることが分かる。

【0102】

【表2】

| 試料 No. | インク | | | 記録媒体 | | オゾン暴露後の | | | | | | 備考 | | |
|-----------|---------------|------------|---------|------|-------|---------|---------|----|----|----|-----|-----|---|--|
| | インクセット No. | ポリマー微粒子分散物 | | No. | 褪色防止剤 | | 残存率 (%) | | | | | | | |
| | | 種類 | 添加量 (%) | | 種類 | 添加量 (g) | | A | B | C | D | | E | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | 2 | 1 | 5 | 1 | — | — | 51 | 75 | 90 | 96 | 97 | 比較例 | | |
| 18 | 5 | 1 | 2 | 2 | A | 1 | 93 | 98 | 99 | 99 | 100 | 本発明 | | |

A : 暴露前濃度0.2
B : 暴露前濃度0.4
C : 暴露前濃度0.6
D : 暴露前濃度0.8
E : 暴露前濃度1.0

【0103】

表2より、本発明に係る試料は、低濃度領域でも高い画像残存率を維持していることが分かる。

【0104】

【発明の効果】

本発明により、オゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制し、特に、低濃度領域や色の混ざりの少ない純色に近い部分や白地に隣接した部位でも十分なオゾンガス等の有害ガスによる褪色を抑制し、ビーディング発生等による画質劣化を抑制し、光沢の高いプリントを

10

20

30

40

50

得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 輝幸

東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA15 BA31 BA34 BA59 BA62

4J039 AD06 BD04 BE01 BE02 BE12 CA03 EA46 GA24